

08/914000

PCT/JP00/06664  
24.11.00EKV 日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6664

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 08 DEC 2000	
WIPO	PCT

出願年月日  
Date of Application:

2000年 9月19日

出願番号  
Application Number:

特願2000-282972

出願人  
Applicant(s):

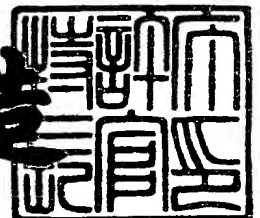
ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3088022

【書類名】 特許願

【整理番号】 100DK110

【提出日】 平成12年 9月19日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 1/00

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 500-4-31 ダイセル  
上余部アパート

    【氏名】 山▲崎▼ 薫

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 940 ダイセル衣掛荘

    【氏名】 周 興喜

【発明者】

    【住所又は居所】 奈良県北葛城郡上牧町米山台 3-4-16

    【氏名】 松岡 一之

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市余部区上余部 610-1 ダイセル上余部  
南アパート

    【氏名】 高堀 健

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家 940 ダイセル衣掛寮

    【氏名】 大和 洋

【特許出願人】

    【識別番号】 000002901

    【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100063897

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【選任した代理人】

【識別番号】 100098408

【弁理士】

【氏名又は名称】 義経 和昌

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第271976号

【出願日】 平成11年 9月27日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 71680

【出願日】 平成12年 3月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9813334  
【包括委任状番号】 0007904  
【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩基性金属硝酸塩及びその製造法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (a) ~ (d) の要件の 1 以上を具備する塩基性金属硝酸塩。

(a) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

(b) X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること ;

(c) TG-DTA 分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上であること ;

(d) 不純物の含有量が Na 原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下であること。

【請求項 2】 塩基性硝酸銅である請求項 1 記載の塩基性金属硝酸塩。

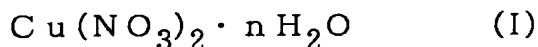
【請求項 3】 請求項 1 又は 2 記載の塩基性金属硝酸塩を含むガス発生剤組成物。

【請求項 4】 硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させる塩基性金属硝酸塩の製造方法。

【請求項 5】 硝酸金属塩が、コバルト、銅、亜鉛、マンガン、鉄、モリブデン、ビスマス及びセリウムから選ばれる 1 種以上の金属塩である請求項 4 記載の製造方法。

【請求項 6】 硝酸金属塩が硝酸銅である請求項 4 又は 5 記載の製造方法。

【請求項 7】 硝酸銅が、下記一般式 (I) で示されるものである請求項 6 記載の製造方法。



(式中、 $n$  は  $0 \sim 6$  である。)

【請求項 8】 炭酸水素アルカリ金属塩のアルカリ金属が、ナトリウム、カリウム、リチウム、ルビジウム、セシウムから選ばれる 1 種以上である請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 記載の製造方法。

【請求項 9】 炭酸水素アルカリ金属塩が、炭酸水素ナトリウム又は炭酸水素カリウムである請求項 4 ~ 8 のいずれか 1 記載の製造方法。

【請求項 10】 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金

属硝酸塩が下記要件 (a-1) ~ (a-3) から選ばれる 1 以上を具備しているものであるガス発生剤組成物。

(a-1) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

(a-2) 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

(a-3) 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上 ;

【請求項 11】 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が要件 (a-1) ~ (a-3) に加えて更に下記要件 (b) ~ (d) から選ばれる 1 以上を具備しているものである請求項 10 記載のガス発生剤組成物。

(b) X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること ;

(c) TG-DTA 分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上であること ;

(d) 不純物の含有量が Na 原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下であること。

【請求項 12】 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が 1 次粒子が凝集してなる 2 次粒子であり、前記 2 次粒子が下記要件 (a-1) ~ (a-3) から選ばれる 1 以上を具備しているものであるガス発生剤組成物。

(a-1) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

(a-2) 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

(a-3) 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上 ;

【請求項 13】 燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が要件 (a-1) ~ (a-3) に加えて更に下記要件 (b) ~ (d) から選ばれる 1 以上を具備しているものである請求項 12 記載のガス発生剤組成物。

(b) X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること ;

(c) TG-DTA 分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上であること ;

(d) 不純物の含有量が Na 原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下であること。

【請求項 14】 2 次粒子からなる塩基性金属硝酸塩が針状乃至板状及び／

又は球状乃至それに類似した形状の 1 次粒子が多数凝集して形成されたものである請求項 1 2 又は 1 3 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 5】 燃料が含窒素化合物である請求項 1 0 ～ 1 4 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 6】 燃料が、グアニジン誘導体、アゾール誘導体、トリアジン誘導体、遷移金属錯体から選ばれるものである請求項 1 0 ～ 1 5 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 7】 燃料がニトログアニジンである請求項 1 0 ～ 1 6 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 8】 塩基性金属硝酸塩が塩基性硝酸銅である請求項 1 0 ～ 1 7 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 1 9】 更に添加剤を含有する請求項 1 0 ～ 1 8 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 0】 添加剤がグアガムである請求項 1 9 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 1】 1 1 0 ℃の温度雰囲気中で 4 0 0 時間保持した場合の重量減少率が 2 . 0 重量%以下である請求項 1 0 ～ 2 0 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物。

【請求項 2 2】 請求項 3、1 0 ～ 2 1 のいずれか 1 記載のガス発生剤組成物を用いたエアバッグ用インフレーター。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規な塩基性金属硝酸塩、その製造方法、それを用いたガス発生剤組成物及び前記ガス発生剤組成物を用いたエアバッグ用ガス発生器に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤としては、従来からアジ化ナトリウムを用いた組成物が多用されてきた。しかし、アジ化ナトリ

ウムの人体に対する毒性[LD50 (oral-rat) = 27 mg/kg]や取扱い時の危険性が問題視され、それに替わるより安全ないわゆる非アジド系ガス発生剤組成物として、各種の窒素含有有機化合物を含むガス発生剤組成物が開発されている。

#### 【0003】

例えば、米国特許4,909,549号には、水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。米国特許4,370,181号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩と酸素を含まない酸化剤とからなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許4,369,079号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩とアルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びこれらの混合物からなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許5,542,999号には、GZT, TAGN, NG (ニトログアニジン)、NTO等の燃料、塩基性硝酸銅、有毒ガスを低減する触媒とクーラント剤からなるガス発生剤が開示されている。特開平10-72273号には、ピテトラゾール金属塩、ピテトラゾールアンモニウム塩、アミノテトラゾールと硝酸アンモニウムからなるガス発生剤が開示されている。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記の非アジド系ガス発生剤組成物は、燃焼温度、燃焼速度、相移転、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量、ガス発生効率などに問題がある。例えば、前記の米国特許4,369,079号のガス発生剤組成物は、燃焼温度が高く、実際に使われると大量のクーラントが必要となる。米国特許5,542,999号の組成物は、燃焼速度が小さく、短時間で完全燃焼できない恐れがある。特開平10-72273号のガス発生剤は、使用温度範囲において硝酸アンモニウムの相転移による形状変化によって、ガス発生剤成型体が破損し、安定的に燃焼できなくなる。また、前記のこれらの非アジド系ガス発生剤に関する先行技術では、ガス発生剤の燃料がテトラゾール類、ニトログアニジン、TAGN等が使用されているが、これらの化合物はすべて危険物に属するものであり、取り



扱い時には安全上十分な注意が要求される。

【 0 0 0 5 】

更に、非アジド系ガス発生剤においては、燃料と酸化剤の組合せによっては長期間にわたって物理的及び化学的な相互作用がなされる結果、燃料成分が徐々に分解されてしまい、燃料の熱分解温度が当初の設計温度から低下していくという問題が生じる。このように燃料の熱分解温度が低下した場合、長期間経過する過程でガス発生剤が劣化する場合があるので、燃料の分解が小さく保存安定性の高いガス発生剤が求められている。

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、燃料成分と組み合わせた場合に保存安定性の高いガス発生剤を得ることができる塩基性金属硝酸塩及びその製造方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

また本発明の他の課題は、作動前には保存安定性及び取り扱い時の安全性が高く、作動時には燃焼温度が低く、燃焼速度が大きく、一酸化炭素及び窒素酸化物の生成量が少なく、燃焼安定性がよいガス発生剤組成物を提供することである。

【 0 0 0 8 】

更に本発明の他の課題は、前記ガス発生剤組成物を用いたエアバッグ用ガス発生器を提供することである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記（a）～（d）の要件の1以上を具備する塩基性金属硝酸塩を提供する。

【 0 0 1 0 】

- （a）粒子の粒径が $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ ；
  - （b）X線回折法におけるピークの半値幅が $0.35 \text{ deg}$ 以下となる結晶化度を有すること；
  - （c）TG-DTA分析による重量減少開始温度が $220^\circ\text{C}$ 以上であること；
  - （d）不純物の含有量がNa原子換算で $1000 \text{ ppm}$ 以下であること；
- この発明の塩基性金属硝酸塩は熱安定性に優れたものである。

## 【0011】

また本発明は、硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させる塩基性金属硝酸塩の製造方法を提供する。

## 【0012】

また本発明は、燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が下記要件 (a-1) ~ (a-3) から選ばれる1以上を具備しているものであるガス発生剤組成物を提供する。

## 【0013】

(a-1) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

(a-2) 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

(a-3) 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上 ;

また本発明は、燃料及び塩基性金属硝酸塩を含有しており、前記塩基性金属硝酸塩が、1次粒子が凝集してなる2次粒子であり、前記2次粒子が下記要件 (a-1) ~ (a-3) から選ばれる1以上を具備しているものであるガス発生剤組成物を提供する。

## 【0014】

(a-1) 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$  ;

(a-2) 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

(a-3) 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上 ;

更に本発明は、上記のガス発生剤組成物を用いたエアバッグ用インフレーターを提供する。

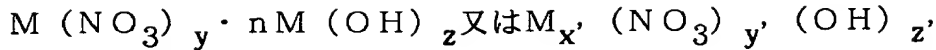
## 【0015】

なお、上記の (a) ~ (d)、(a-1) ~ (a-3) の各要件の測定条件は実施例に示す。

## 【0016】

本発明における塩基性金属硝酸塩は、次のような式で示される一連の化合物が挙げられる。また、更に水和水を含む化合物も存在する場合もある。式中、Mは金属を、 $x'$  は金属数を、 $y$ 、 $y'$  は  $\text{NO}_3$  イオン数を、 $z'$  は  $\text{OH}$  イオン数を、 $n$  は  $\text{M}(\text{NO}_3)_y$  部分に対する  $\text{M}(\text{OH})_{z'}$  部分の比を示すものである。

## 【0017】



前記式に相当するものの例としては、金属Mとして銅、コバルト、亜鉛、マンガ  
ン、鉄、モリブデン、ビスマス、セリウムを含む、 $Cu_2(NO_3)(OH)_3$   
、 $Cu_3(NO_3)(OH)_5 \cdot 2H_2O$ 、 $Co_2(NO_3)(OH)_3$ 、 $Zn_2(NO_3)(OH)_3$ 、 $Mn(NO_3)(OH)_2$ 、 $Fe_4(NO_3)(OH)_{11} \cdot 2H_2O$ 、 $Bi(NO_3)(OH)_2$ 、 $Ce(NO_3)_3(OH) \cdot 3H_2O$ が挙げられる。

## 【0018】

塩基性金属硝酸塩としては、塩基性硝酸銅（BCN）、塩基性硝酸コバルト、  
塩基性硝酸亜鉛、塩基性硝酸マンガ、塩基性硝酸鉄、塩基性硝酸モリブデン、  
塩基性硝酸ビスマス及び塩基性硝酸セリウムから選ばれる1種以上が挙げられ、  
これらの中でも塩基性硝酸銅が好ましい。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

本発明の熱安定性の良い塩基性金属硝酸塩は、下記の（a）～（d）の要件を  
1以上具備するものであり、1以上でできるだけ多く具備することが好ましく、  
全ての要件を具備することがより好ましい。また、2以上の要件を具備する場合  
、少なくとも要件（a）を具備することが望ましい。

## 【0020】

要件（a）：粒径が0.5～40 $\mu$ m、好ましくは0.5～20 $\mu$ m、より好  
ましくは1～10 $\mu$ mの範囲であること；

要件（b）：X線回折法におけるピークの半値幅が0.35deg以下、好まし  
くは0.26deg以下となる結晶化度を有すること；

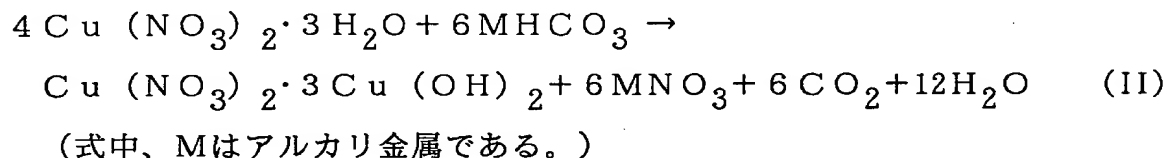
要件（c）：TG-DTA分析による重量減少開始温度が220℃以上、好ま  
しくは215℃以上であること；

要件（d）：不純物の含有量がNa原子換算で1000ppm以下、好ましく  
は600ppm以下であること；

この実施形態の塩基性金属硝酸塩は熱安定性に優れたものである。

## 【 0 0 2 1 】

次に、上記の塩基性金属硝酸塩の製造法について説明する。本発明の塩基性金属硝酸塩は、例えば、硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させて製造することができる。前記反応過程は、塩基性硝酸銅を例にとると下記反応式(II)で示される。



この反応式(II)から明らかとなおり、塩基性の弱酸塩として炭酸水素アルカリ金属塩を選定することにより、その炭酸水素アルカリ金属塩が硝酸金属塩と反応し、アルカリ金属イオンが硝酸根と結合して、水によく溶解する硝酸アルカリ金属塩になり、炭酸水素アニオンが水素イオンと反応して、炭酸ガスと水に転化する。

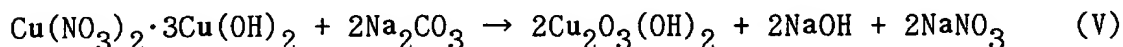
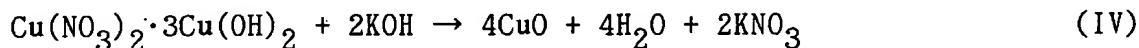
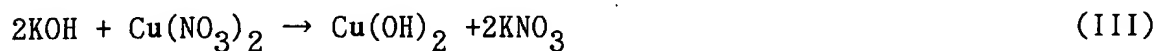
## 【 0 0 2 2 】

このような反応式(II)で示される本発明の製造方法によれば、生成した硝酸は塩基性の弱酸塩で中和され、中和後の弱酸は不安定なためにガスとして溶液から逃げて行くので、塩基性金属硝酸塩の生成が妨害されない。

## 【 0 0 2 3 】

本発明の塩基性金属硝酸塩の製造方法としては、上記した硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩を反応させる方法が望ましいが、水酸化アルカリ金属化合物、アルカリ金属炭酸塩のような強い塩基性物質（例えば、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム）を用いる方法も適用することができる。なお、前記強い塩基性物質を用いた場合は、反応式(III)、(IV)、(V)で示されるように副反応により副生物が生成し、これらの副生物の存在により熱安定性が悪くなるものと考えられる。

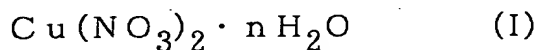
## 【 0 0 2 4 】



硝酸金属塩としては、硝酸コバルト、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸マンガン、硝酸

鉄、硝酸モリブデン、硝酸ビスマス、硝酸セリウム等を挙げることができ、これらの中でも硝酸銅が好ましい。硝酸銅としては、下記一般式 (I) で示される化合物が好ましく、硝酸銅三水塩と硝酸銅六水塩がより好ましい。このような硝酸銅化合物は市販されており、かつ安価に入手できるものである。

## 【 0 0 2 5 】



(式中、nは0～6である。)

硝酸銅等の硝酸金属塩は水溶液又は水に可溶な有機溶媒(例えばエタノール)と水との混合溶媒に溶解したものをを用いることができるが、水溶液の形で一般的には用いられる。

## 【 0 0 2 6 】

溶液中の硝酸銅等の硝酸金属塩濃度は特に規制されるものではなく、1%溶液～飽和溶液までの濃度から任意に選べばよいが、一般的には1モルの硝酸銅等の硝酸金属塩に対する溶媒の使用量は200～5000ml程度であるのが好ましい。この範囲より濃度が高い場合は、得られた塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の結晶化が悪くなる傾向が見られ、熱安定性が悪くなる。なお、大過剰に溶媒を用いても使用量に見合った効果が得られるわけではなく、副生成物となる硝酸アルカリ金属塩の回収等後処理に手間がかかるため好ましくない。

## 【 0 0 2 7 】

硝酸銅等の硝酸金属塩を中和する炭酸水素アルカリ金属塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムを挙げることができるが、経済性面から、好ましくは炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムである。このような炭酸水素アルカリ金属塩は、大量生産している工業薬品であり、安価で工業的に入手が容易な工業原料である。

## 【 0 0 2 8 】

炭酸水素アルカリ金属塩は固体又は溶液の形で使用することができる。溶液の場合の溶媒としては、水又は水に可溶な有機溶媒(例えばエタノール)と水との混合溶媒を用いることが出来る。一般的には水溶液の状態で用いられる。

## 【 0 0 2 9 】

炭酸水素アルカリ金属塩 1 モルに対する溶媒の使用量は 1 ～ 1 0 リットル程度であるのが好ましい。炭酸水素アルカリ金属塩が固体又は前記範囲より濃い濃度の場合は、硝酸銅等の硝酸金属塩溶液中の硝酸濃度を低くする等の工夫をしないと、硝酸銅等の硝酸金属塩溶液に添加した時に局部的にアルカリ濃度が高くなり、副反応の水酸化銅の形成が起き、再現性よく熱安定性のよい塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を得ることができない場合もある。

## 【 0 0 3 0 】

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩の混合比率は、硝酸銅等の硝酸金属塩 1 モルに対して炭酸水素アルカリ金属塩 2 モル以下が好ましく、1. 0 ～ 1. 7 モルの範囲がより好ましい。この範囲より炭酸水素アルカリ金属塩が少ない場合は、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の品質は向上せず、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の収率が低くなるだけで工業的な製造方法としては意味がない。また、この範囲より多い場合は、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の中に水酸化銅等の金属水酸化物が混入するために好ましくない。

## 【 0 0 3 1 】

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩との混合方法は特に規制されないが、一般的には硝酸銅等の硝酸金属塩の溶液に炭酸水素アルカリ金属塩溶液を添加することが好ましい。その他、事前に一定の pH 値に調整した溶液中に、硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩をほぼ同時に添加する方法を用いることもできる。添加する際、局部的なアルカリ濃度の上昇を避ける為攪拌下で添加し、更に添加口を一個所以上にする等の工夫を凝らすことが好ましい。添加速度は、反応のスケール、攪拌の程度、水溶液の濃度、添加口の数、混合温度等により影響を受けるのでこれらを考慮して決める必要があるが、一般的には局所的なアルカリ濃度を抑える意味からゆっくり添加して行くことが好ましい。

## 【 0 0 3 2 】

硝酸銅等の硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩の混合温度は特に規制されず、一般的には室温から 1 0 0 ℃ の範囲で実施するが、加温下で行うことが好ましい。

## 【 0 0 3 3 】

添加終了後の熟成時間は、混合温度、混合時間等に影響されるので一概に決定できないが、混合温度が高い場合は熟成時間を短かくすることが好ましい。熟成時間が必要以上に長い場合、生成した塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の一部が分解して熱安定性の悪いものになる。また、熟成時間が短い場合、塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩の結晶化が充分ではなく、熱安定性が悪くなるので、これらの影響を考慮して決定することが望ましい。

## 【 0 0 3 4 】

上記で説明した反応条件以外に、下記の条件でも反応を行うことができる。硝酸銅等の硝酸金属塩 1 モルに対する溶媒の使用量は、20～400 ml、好ましくは 50～200 ml とすることができる。炭酸水素アルカリ金属塩 1 モルに対する溶媒の使用量は 0.2～2.5 L、好ましくは 0.5～1.5 L とすることができる。反応温度は 0～35℃、好ましくは 5～20℃で行うことができる。

## 【 0 0 3 5 】

次に、本発明のガス発生剤組成物について説明する。本発明のガス発生剤組成物は、燃料及び塩基性金属硝酸塩、更に必要に応じて添加剤を含有しているものである。

## 【 0 0 3 6 】

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩の一実施形態は、下記要件 (a-1)～(a-3) から選ばれる 1 以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか 2 つの要件、より好ましくは 3 つの要件を具備しているものである。

## 【 0 0 3 7 】

要件 (a-1) : 粒子の粒径が 0.5～40  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.5～20  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 1～10  $\mu\text{m}$  ;

要件 (a-2) : 粒子の比表面積が 0.4～6.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは 0.5～4.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは 0.5～2.5  $\text{m}^2/\text{g}$  ;

要件 (a-3) : 粒子の高密度が 0.4  $\text{g}/\text{ml}$  以上、好ましくは 0.4～1.0  $\text{g}/\text{ml}$ 、より好ましくは 0.7～1.0  $\text{g}/\text{ml}$ 。

## 【 0 0 3 8 】

要件 (a-1) ~ (a-3) を満たすことによって、下記の理由等により、塩基性金属硝酸塩と組み合わせた場合に安定性が悪くなる化合物、例えば、グアニジン誘導体（例えばニトログアニジン）と塩基性金属硝酸塩（例えば塩基性硝酸銅）を含むガス発生剤組成物を製造したとき、下記のと通りの優れた効果が得られる。なお、以下においては、特に効果の大きいニトログアニジンと塩基性硝酸銅を用いた場合について説明するが、本発明のガス発生剤組成物は前記組合せに限定されるものではない。

#### 【0039】

ニトログアニジン (NQ) と塩基性硝酸銅 (BCN) を混合したときに、NQ と BCN の間の物理的及び／又は化学的な相互作用が大きいと、NQ と BCN の分解温度が低下して、ガス発生剤組成物の性能に悪影響を与える。即ち、NQ の  $-NH_2$  基と BCN の  $-OH$  基との間で相互作用（例えば、水素結合、ファンデルワールス力）が生じ、高温になった場合等において、脱水等の化学反応で水等を生成するなどしてガス発生剤組成物の性能に悪影響を与える。しかし、要件 (a-1) ~ (a-3) を満たすことによって、下記の作用効果が得られるので、ガス発生剤組成物の性能に悪影響を与えることが防止される。

#### 〔要件 (a-1) による作用効果〕

BCN の粒径が小さ過ぎると、NQ の表面により多くの BCN が付着するなどして、それらの間の相互作用がより大きくなり、分解温度が低下するなどの影響がある。そこで、粒径を要件 (a-1) の範囲にすることによって、相互作用を小さくして、分解温度の低下等が生じることを防止できる。

#### 〔要件 (a-2) による作用効果〕

BCN の比表面積が大きいと、比表面積の小さい BCN を用いた場合に比べて、同重量の BCN を用いても BCN の総表面積が大きくなる結果、NQ と BCN との相互作用が大きくなる。そこで、比表面積を要件 (a-2) の範囲にすることによって、相互作用を小さくして、分解温度の低下等が生じることを防止できる。

#### 〔要件 (a-3) による作用効果〕

BCN の嵩密度が小さいと単位重量当たりの体積が大きく、比表面積が大きく



なるので、要件（a-2）を満たさなくなる。また、特に凝集体の場合、ガス発生剤組成物の製造工程においてBCNが破壊されると、その時に発生する新鮮な破砕面とNQの相互作用が大きいことから、固く凝集されていること、即ち嵩密度が高いものが相互作用を小さくできることになり、その結果、分解温度の低下等が生じることを防止できる。

#### 【0040】

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩の他の実施形態は、上記した要件（a-1）～（a-3）に加えて更に下記要件（b）～（d）から選ばれる1以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか2つの要件、より好ましくは3つの要件を具備しているものである。

#### 【0041】

要件（b）：X線回折法におけるピークの半値幅が0.35 deg以下、好ましくは0.26 deg以下となる結晶化度を有すること；

要件（c）：TG-DTA分析による重量減少開始温度が220℃以上、好ましくは215℃以上であること；

要件（d）：不純物の含有量がNa原子換算で1000 ppm以下、好ましくは600 ppm以下であること。

#### 【0042】

要件（b）及び（c）を具備することで、塩基性硝酸銅自体の安定性を向上させることができ、また要件（d）を具備することで、ニトログアニジンと塩基性硝酸銅を組み合わせた場合の安定性を高くすることができ、また要件（b）～（d）を具備することで、上記したニトログアニジンと塩基性硝酸銅との相互作用の抑制効果を更に高めることができる。

#### 【0043】

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩の他の実施形態は、塩基性金属硝酸塩が、1次粒子が凝集してなる2次粒子であり、前記2次粒子が下記要件（a-1）～（a-3）から選ばれる1以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか2つの要件、より好ましくは3つの要件を具備しているものである。

【0044】

要件 (a-1) : 粒子の粒径が  $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  ;

要件 (a-2) : 粒子の比表面積が  $0.4 \sim 6.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $0.5 \sim 4.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは  $0.5 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  ;

要件 (a-3) : 粒子の嵩密度が  $0.4 \text{ g/ml}$  以上、好ましくは  $0.4 \sim 1.0 \text{ g/ml}$ 、より好ましくは  $0.7 \sim 1.0 \text{ g/ml}$  ;

要件 (a-1) ~ (a-3) を具備することにより、上記した効果を得ることができる。

【0045】

本発明のガス発生剤組成物で用いる塩基性金属硝酸塩が凝集体である場合の他の実施形態は、上記した要件 (a-1) ~ (a-3) に加えて更に下記要件 (b) ~ (d) から選ばれる 1 以上を具備しているものであり、好ましくはいずれか 2 つの要件、より好ましくは 3 つの要件を具備しているものである。

【0046】

要件 (b) : X線回折法におけるピークの半値幅が  $0.35 \text{ deg}$  以下、好ましくは  $0.26 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること ;

要件 (c) : TG-DTA 分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $215^\circ\text{C}$  以上であること ;

要件 (d) : 不純物の含有量が Na 原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下、好ましくは  $600 \text{ ppm}$  以下であること。

【0047】

要件 (b) ~ (d) を具備することにより、上記した効果を得ることができる。

【0048】

このような 1 次粒子が凝集した 2 次粒子からなる塩基性金属硝酸塩は、針状乃至板状及び／又は球状乃至それに類似した形状の 1 次粒子が多数凝集して形成されたものが望ましい。「針状乃至板状」とは、針状の粒子のみ、板状の粒子のみ、針状の粒子から針状の粒子よりも段階的に幅が大きくなった板状の粒子が混在

していることを意味し、「球状若しくはそれに類似した形状」とは、真球状の粒子のみ、それに類似した形状、例えば、真球の表面に凹凸を有するものや楕円球状の粒子のみ、真球状の粒子から楕円球状等の類似形状の粒子までが混在していることを意味する。

## 【 0 0 4 9 】

2次粒子からなる塩基性金属硝酸塩としては、例えば、針状乃至板状の1次粒子が多数積層して凝集したものであり、最下層が放射状に配置され、順次放射状に一方向に積層されたもの、例えば「菊の花状」をなすように針状乃至板状の1次粒子が積層したものが挙げられる。

## 【 0 0 5 0 】

このような1次粒子が凝集した2次粒子からなる塩基性金属硝酸塩は、例えば上記した塩基性金属硝酸塩の製造法において、硝酸金属塩と炭酸水素アルカリ金属塩の濃度、反応温度、熟成時間を変更することなどにより得られる。

## 【 0 0 5 1 】

硝酸銅等の硝酸金属塩（無水物換算）1モルに対する溶媒の使用量は、20～400mlが好ましく、50～200mlがより好ましく、炭酸水素アルカリ金属塩1モルに対する溶媒の使用量は、0.2～2.5リットルが好ましく、0.5～1.5リットルがより好ましい。

## 【 0 0 5 2 】

反応温度は、10～35℃程度が好ましく、室温付近の温度がより好ましい。熟成時間は、加温した場合よりも長く設定することが好ましい。

## 【 0 0 5 3 】

本発明のガス発生剤組成物に含まれる燃料としては、グアニジン誘導体、アゾール誘導体、トリアジン誘導体、遷移金属錯体から選ばれるものが挙げられる。

## 【 0 0 5 4 】

グアニジン誘導体としては、グアニジン、モノ、ジ又はトリアミノグアニジン硝酸塩、硝酸グアニジン、炭酸グアニジン、ニトログアニジン（NQ）、ジシアンジアミド（DCDA）及びニトロアミノグアニジン硝酸塩から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でもニトログアニジン、ジシアンジアミドが好ましい。

## 【0055】

アゾール誘導体としては、テトラゾール、5-アミノテトラゾール、5, 5'-ビー1H-テトラゾール、5-ニトロアミノテトラゾール、5-アミノテトラゾールの亜鉛塩、5-アミノテトラゾールの銅塩、ビテトラゾール、ビテトラゾールカリウム塩 (BHTK)、ビテトラゾールナトリウム塩、ビテトラゾールマグネシウム塩、ビテトラゾールカルシウム塩、ビテトラゾールジアンモニウム塩 (BHTNH<sub>3</sub>)、ビテトラゾール銅塩及びビテトラゾールメラミン塩から選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中でも、窒素原子含有量が81.4重量%、LD50 (oral-rat) が2000 mg/kgであり、燃焼効率が良いため、ビテトラゾールジアンモニウム塩が好ましい。ここでいうビテトラゾール化合物には、2つのテトラゾール環の5-5' 結合体と1-5' 結合体が含まれ、価格と入手の容易さから5-5' 体が好ましい。

## 【0056】

トリアジン誘導体としては、メラミン、トリメチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン、アンメリン、アンメランド、シアヌール酸、メラム、メレム、メラミンの硝酸塩、メラミンの過塩素酸塩、トリヒドラジノトリアジン、メラミンのニトロ化化合物等から選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中でも、LD50 (oral-rat) が3161 mg/kgで、燃安定性が高く、取り扱い時にも安全で価格が低いメラミン、トリヒドラジノトリアジン (THT) が好ましい。

## 【0057】

上記した燃料の中でも、上記の塩基性金属硝酸塩と組み合わせた場合において物理的及び化学的相互作用を小さくできるため、ニトログアニジンが特に好ましい。

## 【0058】

ガス発生剤組成物中における燃料の含有量は、酸化剤の種類及び酸素バランスにより異なるが、好ましくは10～60重量%、より好ましくは20～50重量%である。

## 【 0 0 5 9 】

また、ガス発生剤組成物中における塩基性金属硝酸塩の含有量は、好ましくは 4 0 ～ 9 0 重量%、より好ましくは 5 0 ～ 8 0 重量%である。

## 【 0 0 6 0 】

ガス発生剤組成物には、更にバインダ、スラグ形成剤等の添加剤を配合することができる。バインダとしては、カルボキシメチルセルロース (CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート (CAB)、メチルセルロース (MC)、エチルセルロース (EC)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース (EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース (CMEC)、微結晶性セルロース、ポリアクリルアミド、ポリアクリルアミドのアミノ化物、ポリアクリルヒドラジド、アクリルアミド・アクリル酸金属塩共重合体、ポリアクリルアミド・ポリアクリル酸エステル化合物の共重合体、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコーン、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、カオリン、ステアリン酸カルシウム、シリカ、アルミナ、ケイ酸ナトリウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ヒドロタルサイト、マイカ、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、塩基性金属炭酸塩及びモリブデン酸塩から選ばれる 1 種以上が挙げられ、これらの中でも上記の燃料及び塩基性金属硝酸塩との組合せを考慮するとグアガムが好ましい。

## 【 0 0 6 1 】

金属水酸化物としては、水酸化コバルト、水酸化アルミニウムから選ばれる 1 種以上が挙げられ、金属炭酸塩及び塩基性金属炭酸塩としては、炭酸カルシウム、炭酸コバルト、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅、塩基性炭酸コバルト、塩基性炭酸鉄、塩基性炭酸ビスマス、塩基性炭酸マグネシウムから選ばれる 1 種以上が挙げられ、モリブデン酸塩としては、モリブデン酸コバルト及びモリブデン酸アンモニウムから選ばれる 1 種以上が挙げられる。

## 【 0 0 6 2 】

ガス発生剤組成物中におけるバインダ等の添加剤の含有量は、好ましくは0.1～15重量%、より好ましくは0.5～12重量%である。

## 【0063】

本発明のガス発生剤組成物は、ガス発生剤組成物（ガス発生剤40gを含む）を密閉した状態、具体的には内容積118.8mlのステンレス製容器に入れ、密閉した状態で110℃で400時間保持した場合のガス発生剤の重量減少率が2.0%以下、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.5%以下であるものが望ましい。

## 【0064】

本発明のガス発生剤組成物は所望の形状に成型することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体にすることができる。これらの成型体は、ガス発生剤組成物に水又は有機溶媒を添加混合し、押出成型する方法（単孔円柱状、多孔円柱状の成型体）又は打錠機等を用いて圧縮成型する方法（ペレット状の成型体）により製造することができる。

## 【0065】

本発明のガス発生剤組成物は、例えば、各種乗り物の運転席のエアバッグ用インフレーター、助手席のエアバッグ用インフレーター、サイドエアバッグ用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用ガス発生器に適用できる。

## 【0066】

また本発明のガス発生剤組成物を使用するインフレーターは、ガスの供給が、ガス発生剤からだけのパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

## 【0067】

更に本発明のガス発生剤組成物は、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として用いることもできる。

## 【0068】

## 【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

### (1) 粒径及び粒子形態（凝集体であるかどうか）の確認

試料粉末を専用試料台に固定し、走査型電子顕微鏡により、500倍、2,000倍、10,000倍の観察視野像中における試料粉末粒径を計測し、同時に粒子形態を判定した。粒子が2次粒子（凝集体）の場合の1次粒子の粒径は、2次粒子を破壊して1次粒子にした後、同様にして測定した。なお、粒子が針状粒子の場合は長さを粒径とし、板状粒子の場合は最大対角長さを粒径とし、更に真球に類似した粒子は長径を粒径とした。

### (2) 比表面積

窒素ガスを使用し、BET法により測定した。

### (3) 嵩密度

試料粉末を10mlのメスシリンダーに入れたものを水平台上に置き、30回水平台に軽く叩いた後に求めた。

### (4) 結晶化度（半値幅）の測定

粉末X線回折法（リートベルト法）により得られたメインピークから半値巾を求めた。

### (5) TG-DTA（熱重量－示差熱分析）測定

昇温速度20/分で行った。

### (6) 不純物の含有量（Na原子換算量）

原子吸光分析法により求めた。

### (7) 熱安定性

塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩5gを水中に入れ、80℃で10分間加熱処理した場合の外観の変化により観察した。熱安定性の悪いものはこの加熱処理により黒く変色する。

### (8) 耐熱性試験（重量減少率）

ガス発生剤組成物（ガス発生剤40gを含む）をアルミニウム製容器に入れ、総重量を測定し、（総重量－アルミニウム製容器重量）を試験前のサンプル重量

とした。サンプルの入ったアルミニウム製容器を、SUS製厚肉容器（内容積118.8ml）に入れて蓋をした後、110℃の恒温槽に入れた。この時、ゴムパッキンとクランプを使用して容器が密閉状態になるようにした。所定時間経過後にSUS製厚肉容器を恒温槽から取り出し、容器が室温にもどってから蓋を開け、中からアルミニウム製容器を取り出した。アルミニウム製容器ごとの総重量を測定し、（総重量－アルミニウム製容器重量）を試験後のサンプル重量とした。そして、試験前後の重量変化を比較して重量減少率を求めることにより耐熱性を評価した。重量減少率は、 $\left[ \left( \text{試験前のガス発生剤重量} - \text{試験後のガス発生剤重量} \right) / \text{試験前のガス発生剤重量} \right] \times 100$ から求めた。

## 【0069】

## 比較例 1

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩241.6g（1.00モル）を秤取り、次いで蒸留水500mlを仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を60℃で加熱した。水酸化カリウム84.15g（1.50モル）を蒸留水500mlで溶解した水溶液を、攪拌下1時間かけて滴下した。水酸化カリウム水溶液の添加終了後、混合物を60℃で30分攪拌した。室温で生成したゲル状沈殿物を濾過し、蒸留水で洗浄した。得られた塩基性硝酸銅は淡青色の固形物であったが、固形物の一部に灰色のものが見られ、濾過性が悪かった。洗浄生成物の一部を110℃で空气中で乾燥したところ、全体に黒色を帯乾燥工程で分解が見られ熱安定性が非常に悪かった。残りの洗浄生成物を110℃、1333.22Pa（10mmHg）の減圧下で乾燥して塩基性硝酸銅を得た。各測定結果を表1に示す。

## 【0070】

## 実施例 1

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩36.3gを秤取り、次いで蒸留水100mlを仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を60℃に加熱した。炭酸水素ナトリウム18.9gを水240mlに溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を、1時間かけて添加した。添加終了後、混合物を60℃で60分間攪拌下で熟成をした。室温で生成した沈殿物を濾過し、蒸留水で洗浄した。濾過性が非常に良好な淡青色の固形物を得た。洗浄生成物の一部を110℃で空气中で乾燥したところ、



淡青色を維持しており熱安定性が非常に良好なものであった。残りの洗浄生成物を 110℃、1333.22 Pa の減圧下で乾燥して、収量は 17.4 g (収率 96.5%) で塩基性硝酸銅を得た。各測定結果を表 1 に示す。

## 【0071】

## 実施例 2

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩 36.3 g を秤取り、次いで蒸留水 100 ml を仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を 80℃ に加熱した。炭酸水素ナトリウム 18.9 g を水 240 ml に溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を、1 時間かけて添加した。添加終了後、直ちに沈殿物を濾過し、蒸留水で洗浄して、濾過性が非常に良好な淡青色の固形物を得た。洗浄生成物の一部を 110℃ で空气中で乾燥したところ、淡青色を維持しており熱安定性が良好なものであった。残りの洗浄生成物を 110℃、1333.22 Pa の減圧したで乾燥して、塩基性硝酸銅を得た。各測定結果を表 1 に示す。

## 【0072】

## 実施例 3

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩 214.6 g (1.00 モル) を秤取り、次いで蒸留水 500 ml を仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を 40℃ に加熱した。炭酸水素ナトリウム 126 g (1.50 モル) を蒸留水 1000 ml に溶解した水溶液を、1 時間かけて添加した。炭酸水素ナトリウムの添加終了後、混合物を 80℃ に昇温し、30 分間攪拌下で熟成した。沈殿物を濾過、洗浄、乾燥して淡青色の塩基性炭酸銅を得た。各測定結果を表 1 に示す。

## 【0073】

## 実施例 4

炭酸水素ナトリウム量を 21.4 g 以外は、実施例 1 と同様な方法で淡青色の塩基性炭酸銅を得た。各測定結果を表 1 に示す。

## 【0074】

## 比較例 2

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩 241.6 g (1.00 モル) を秤取り、次いで蒸留水 1000 ml を仕込み、攪拌しながら溶解させて得た溶液を 95℃ で加

熱した。次いで無水酢酸ナトリウム 123.0g (1.50モル) を少しずつ加えた。酢酸ナトリウムの添加終了後、混合物を更に 30分攪拌した。室温で生成した沈殿物を濾過、洗浄、乾燥して淡青色固形物が 84.7g (収率約 70.5%) を得たが、収率は実施例 1 と比較して悪かった。各測定結果を表 1 に示す。

【0075】

【表 1】

	重量減少開始温度 (°C)	熱安定性
比較例 1	215	淡青色→黒色
実施例 1	220	淡青色(色変化なし)
実施例 2		淡青色(色変化なし)
実施例 3	223	淡青色(色変化なし)
実施例 4		淡青色(色変化なし)
比較例 2	219	淡青色→淡灰色

【0076】

#### 実施例 5

攪拌機付きビーカーに硝酸銅三水塩 36.3g を秤取り、次いで蒸留水 20ml を仕込み、室温 (20°C) で攪拌しながら溶解させて溶液を得た。炭酸水素ナトリウム 18.9g を水 240ml に溶解した炭酸水素ナトリウム水溶液を、室温で 1.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、室温下で攪拌しながら 2 時間熟成した。得られた沈殿物を濾過し、蒸留水で濾液が中性なるまで洗浄し、110°C、1333.22Pa の減圧下で一定重量となるまで乾燥して、「菊の花状」に凝集した形態の塩基性硝酸銅 16.0g を得た。各測定結果を表 2 に示す。なお、実施例 5 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真を図 1 (×10,000)、図 2 (×10,000)、図 3 (×500)、図 4 (×2000) に示す。

【0077】

#### 実施例 6

24.2g の硝酸銅 3 水和物を水 105ml に溶解し、攪拌下、重炭酸ナトリ

ウム 12.6 g を水 240 ml に溶解した液を 60℃ にて 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、攪拌を継続しながら 60℃ にて 1 時間熟成させ、沈殿物を生成させた。得られた沈殿物を純水にて濾液が中性になるまで洗浄し、110℃ で一定重量を示すまで熱風乾燥した。得られた塩基性硝酸銅の各測定結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 7 8 】

## 実施例 7

硝酸により pH 3.8 に調整した水 200 g 中に、硝酸銅 90.5 g を水 50 g に溶解した溶液を温度を 5℃ に維持しながら 5 時間 30 分かけて連続的に添加した。この間、pH が 5.4 ~ 5.6 の間に保持されるように、炭酸水素ナトリウム 47.5 g を水 600 g に溶解した溶液を添加した。添加終了後、濾過、洗浄、乾燥して塩基性硝酸銅 39.7 g を得た。得られた塩基性硝酸銅の各測定結果を表 2 に示し、走査型電子顕微鏡写真 (×500、×2000、×5000) を図 5、図 6、図 7 に示す。

## 【 0 0 7 9 】

【表 2】

	粒子形態	(a)or(a-1) 粒 径 ( $\mu\text{m}$ )	(a-2) 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	(a-3) 嵩密度 ( $\text{g}/\text{ml}$ )	(b) 結晶化度 (半値巾)	(c) 重量減少開始 温度( $^{\circ}\text{C}$ )	(d) 不純物量 (ppm)
実施例5	凝集体 <sup>*1</sup>	10~20	0.53	0.88	0.21	221	100
実施例6	非凝集体 <sup>*2</sup>	3~15	3.5	0.40	0.34	220	—
実施例7	単結晶	0.5~3	—	0.45	—	—	—

\* 1: 実施例5の粒子は、3~6 $\mu\text{m}$ の1次粒子が凝集した2次粒子である。

\* 2: 実施例6の粒子(非凝集体)は、不定形板状結晶であり、最大対角長さが3~15 $\mu\text{m}$ のものである。

【0080】

実施例 8

ニトログアニジン／実施例5の塩基性硝酸銅／ゲアガム＝44.2／52.8

／3.0（重量％）を混合し、ガス発生剤組成物を得た。この組成物の重量減少率を測定したところ、94時間経過時点で0.12％、234時間経過時点で0.25％、405時間経過時点で0.36％であった。

【0081】

【発明の効果】

本発明の塩基性金属硝酸塩は熱安定性が高いため、長期間（例えば10～10数年）、高温雰囲気中に放置された場合でも、分解等の変質が生じることがないため、特に自動車の安全装置としてのエアバッグインフレーターに使用するガス発生剤の酸化剤等として好適である。

【0082】

また本発明の塩基性金属硝酸塩は、燃料成分、特にニトログアジニン等のグアニジン誘導体と組み合わせた場合、物理的及び化学的相互作用が抑制されるので、燃料成分の分解温度が低下して耐熱性が低下することを防止できる。

【0083】

更に本発明の製造方法によれば、安価で工業的に入手が容易な原料を用い、特殊な反応設備を特に必要とせず、かつ容易に制御できる反応条件で塩基性硝酸銅等の塩基性金属硝酸塩を工業的に製造することができる。

【0084】

本発明のガス発生剤組成物は、熱安定性が優れているので、各種インフレーターに適用した場合、高い信頼性を長期間維持できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例5で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（×10,000）である。

【図2】 実施例5で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（×10,000）である。

【図3】 実施例5で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（×500）である。

【図4】 実施例5で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（×2000）である。

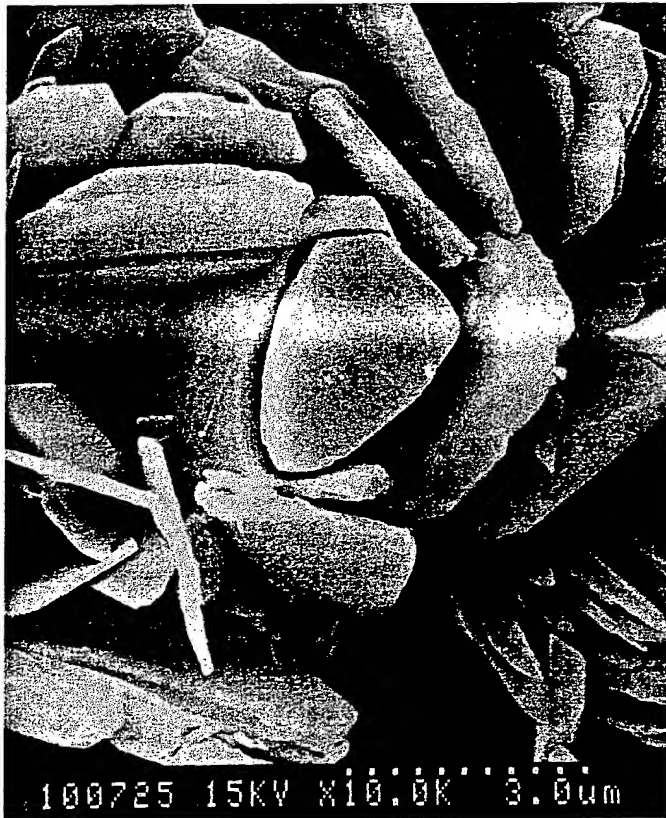
【図 5】 実施例 7 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（× 5 0 0）である。

【図 6】 実施例 7 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（× 2 0 0 0）である。

【図 7】 実施例 7 で得られた塩基性硝酸銅の走査型電子顕微鏡写真（× 5 0 0 0）である。

【書類名】 図面

【図1】

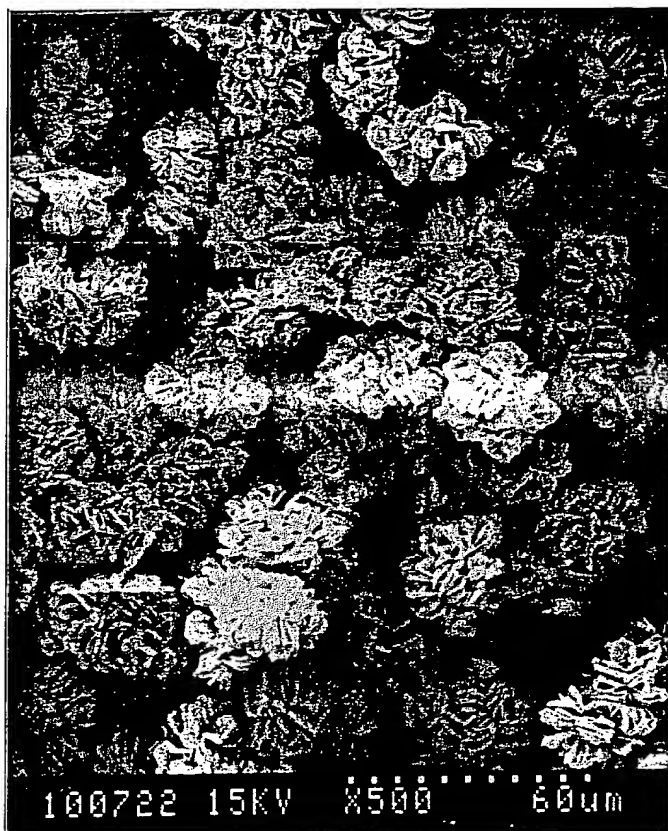


【図 2】





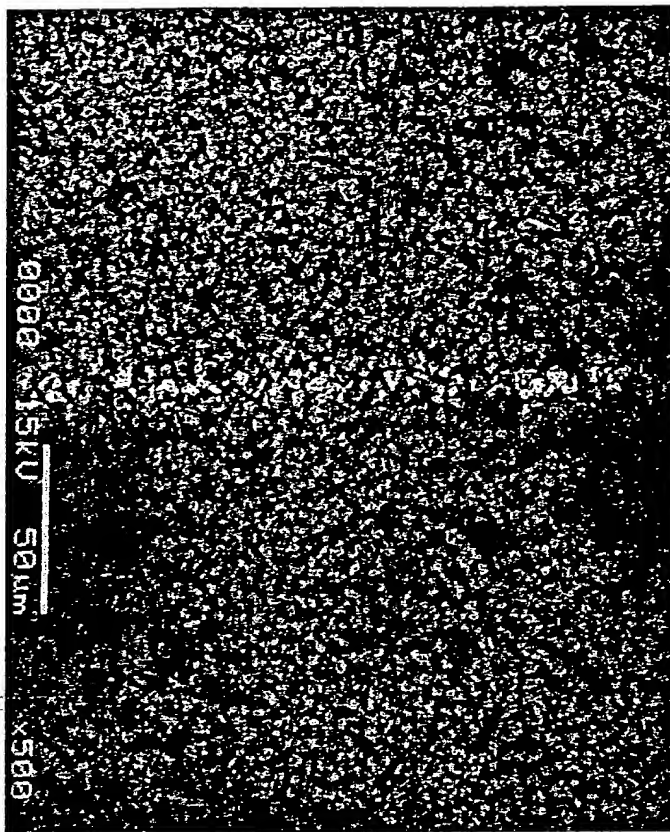
【図3】



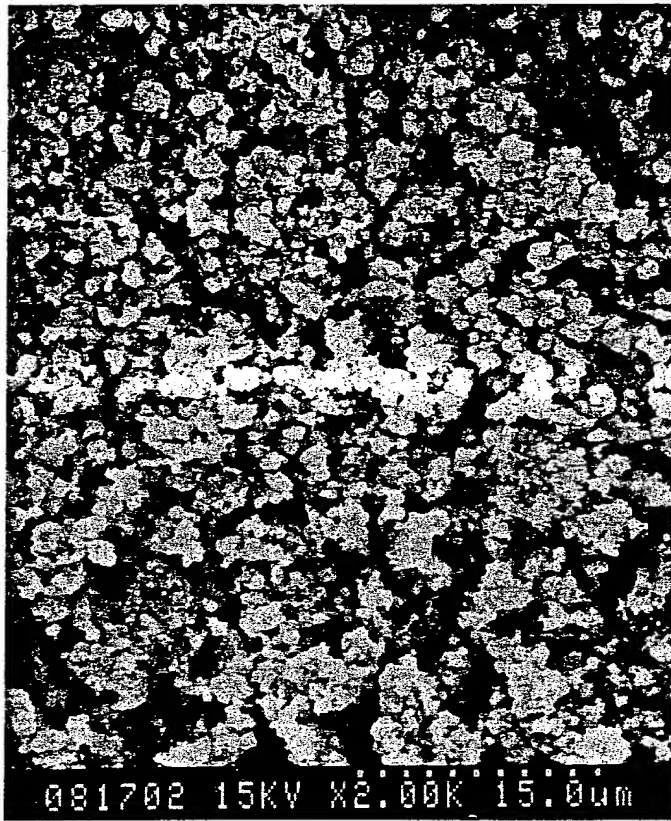
【図4】



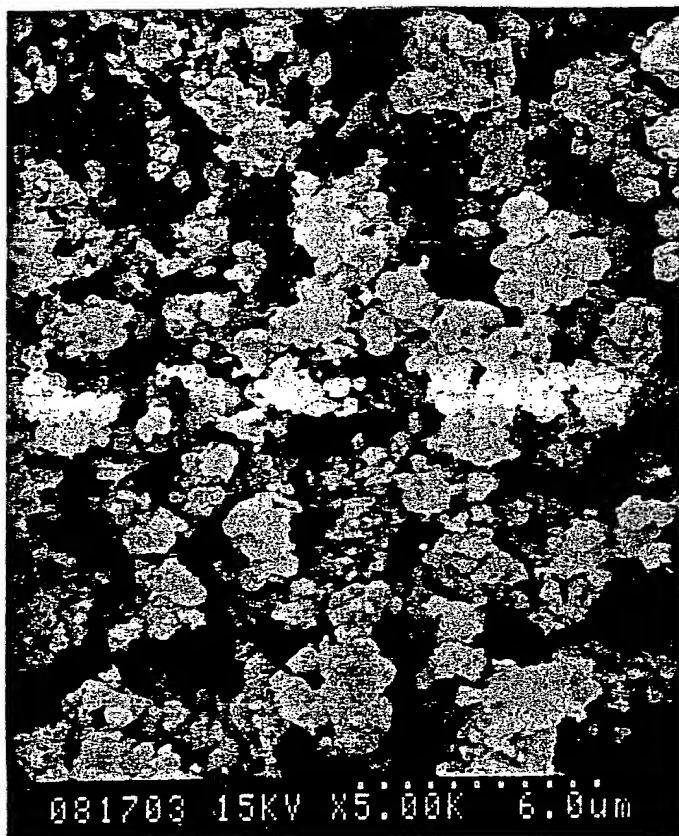
【図 5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガス発生剤用の酸化剤として適した塩基性金属硝酸塩の提供。

【解決手段】 下記 (a) ~ (d) の要件の 1 以上を具備する熱安定性の良い塩基性金属硝酸塩。

(a) 粒子の粒径が  $2 \sim 40 \mu\text{m}$ ; (b) X線解析におけるピークの半値幅が  $0.4 \text{ deg}$  以下となる結晶化度を有すること; (c) TG-DTA 分析による重量減少開始温度が  $220^\circ\text{C}$  以上であること; (d) 不純物の含有量が Na 原子換算で  $1000 \text{ ppm}$  以下であること。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府堺市鉄砲町1番地
氏 名	ダイセル化学工業株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**